

# 利用多层膜生长技术制备纳米印章模板<sup>\*</sup>

张永军<sup>1)†</sup> 李 卫<sup>2)</sup> 孟祥东<sup>1)</sup> 杨景海<sup>1)</sup> 华 中<sup>1)</sup> 李 伟<sup>2)</sup> 徐 骏<sup>2)</sup> 黄信凡<sup>2)</sup> 陈坤基<sup>2)</sup>

1) 吉林师范大学物理学院, 四平 136000)

2) 南京大学物理系, 固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

(2005 年 8 月 16 日收到, 2005 年 11 月 16 日收到修改稿)

在纳米印章技术中, 为克服电子束刻蚀制备 50 nm 以下线条的技术难点, 利用等离子增强化学气相沉积技术制备了 a-Si/SiN<sub>x</sub> 多层膜, 再利用选择性湿法腐蚀或干法腐蚀在横截面上制备出浮雕型一维纳米级模板. 多层膜子层之间界面清晰陡峭, 可以在纳米量级对子层厚度进行控制, 得到了侧壁在纳米尺度上平滑的模板. 通过控制多层膜子层的生长时间, 制备出线条宽度和槽状宽度均为 20 nm 的等间距模板, 品质优于电子束刻蚀技术制备的模板.

关键词: 纳米印章模板, 多层膜生长技术

PACC: 7360F, 7850G

## 1. 引 言

在纳米电子器件中最引人注目的当属单电子器件, 它与当前的微电子器件相比, 具有低功耗、快开关速度和高存储密度的特点<sup>[1-3]</sup>. 世界各地有很多研究组都在研究高效廉价的制备纳米结构的方法, 寻求一种高效的具有小于 50 nm 精度的制备方法. 纳米印章技术被认为是当前最有前途的制备纳米结构的新技术之一<sup>[4]</sup>. 这种技术主要包括如下过程(见图 1)(1)利用旋涂的方法将一层很薄的抗蚀胶涂于衬底表面, 通过调节抗蚀胶的浓度和转动速度就可以控制膜的厚度. 这种抗蚀胶是光致固化(或热致固化)的, 并且压缩系数很小.(2)将表面有纳米结构图形的模板压在抗蚀胶薄膜上, 通过紫外线照射(或加热)使抗蚀胶固化后分离模板, 则模板上的纳米结构转移到光刻胶上.(3)利用反应离子束刻蚀清除掉被压部分的抗蚀胶薄膜. 选择合适的气源, 使之对光刻胶的刻蚀速度远高于对衬底的刻蚀速度, 同时这种气源对薄膜刻蚀的纵横向比率很大. 控制刻蚀时间, 除掉被压区域残余的胶, 而突起区域的胶还没有完全除掉, 最终形成与传统曝光技术效果相一致的抗蚀胶转移图形.

和光刻技术中的掩模一样, 模板在纳米印章技术中具有非常重要的作用, 直接决定了所制备图形的品质和最小结构. 利用电子束刻蚀技术可以制备出很小的纳米结构图形的模板. 但是电子束刻蚀设备价格昂贵、操作过程复杂, 应用范围受到很大限制. 现在已经有多种方法来制备多层膜结构, 并对子层厚度进行调节<sup>[5-8]</sup>. 对其横截面进行选择性的腐蚀或刻蚀也可以得到一维浮雕型模板.

我们利用等离子增强化学气相沉积技术在硅衬底上制备了 a-Si/SiN<sub>x</sub> 多层膜, 然后利用选择性腐蚀技术在其横断面上得到了纳米尺寸的条/槽结构. 通过改变子层厚度, 我们可以得到不同线宽和间距的纳米模板.

## 2. 实 验

利用等离子增强化学气相沉积技术制备了子层厚度范围为 10—100 nm 的 a-Si/SiN<sub>x</sub> 多层膜. 利用解理和打磨两种方法来获得剖面样品. 我们使用 SX(100)衬底, 利用机械解理可以得到平直干净的 SX(111)截面, 所以多层膜截面也很干净平直. 在打磨过程中, 先将两片样品膜面对粘, 切割, 然后再打磨、抛光. 样品横截面腐蚀液使用发烟硝酸

<sup>\*</sup> 国家重点基础研究发展规划(批准号: 2001CB610503, 2003CD314702-02)、国家自然科学基金(批准号: 10174035, 90301009)、吉林省科技发展计划(批准号: 20040506-3)和吉林师范大学博士研究基金(批准号: 2005074)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhangyongjun@nju.org.cn

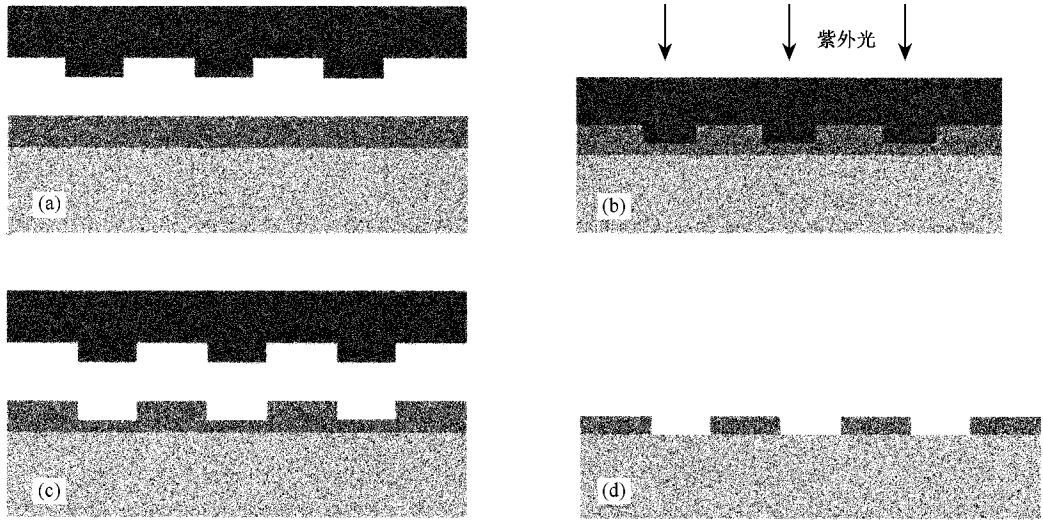


图 1 印章技术的主要过程示意图 (a)在衬底上涂上一层紫外固化的抗蚀胶 (b)用模板压印在抗蚀胶上 (c)固化后在光刻胶上产生与模板对应的图案 (d)用各向异性刻蚀除掉被压区域残余抗蚀胶,将模板上的图形完全转移到抗蚀胶上

( $\text{HNO}_3$ )、氢氟酸 (HF) 和水的混合溶液,其体积比为 3:100:100,腐蚀时间 10—100 s. 在腐蚀过程中采用超声振动使样品表面保持清洁. 反应离子束刻蚀以四氯化碳 ( $\text{CF}_4$ ) 为反应气源,刻蚀时间为 5—20 min,功率为 20—50 W. 利用小角 X 射线衍射和剖面透射电子显微镜来表征多层膜结构. 用 LEO1530VP 型场发射高分辨扫描电子显微镜 (SEM) 表征样品表面形貌.

### 3. 结果及讨论

利用多层膜生长技术制备纳米印章模板时,比较重要的是薄膜的厚度可控、子层间界面清晰. 图 2 给出了结构为  $\text{a-Si}(20\text{ nm})/\text{SiN}_x(20\text{ nm})$  多层膜的小角 X 射线衍射谱. 利用 Bragg 公式计算表明周期长度为 40 nm,与设计值相符. 我们一共可以观察到 11 级衍射峰 (图 2),可以判断子层间的界面是非常清晰的. 图 3 给出了该样品的剖面透射电子显微镜像. 从图 3 可以看到两个子层宽度都是 20 nm,这也与实验预先的设计值相符,表明我们的薄膜生长系统可以在纳米尺度范围对薄膜的厚度进行控制.

我们所使用的腐蚀溶液对 a-Si 腐蚀速度很快,室温条件下对 a-Si 腐蚀率可达 10 nm/s,而对  $\text{SiN}_x$  基本没有腐蚀作用. 其具体反应过程是  $\text{HNO}_3$  与 a-Si 反应生成  $\text{SiO}_2$ , 然后  $\text{SiO}_2$  被 HF 腐蚀溶解于水中. 我们加入的 HF 和水的比例都很大,可以减小腐蚀

速率. 在超声振动条件下,把样品放入腐蚀液中,可以看到有微小气泡从样品表面逸出,表明腐蚀过程在进行.

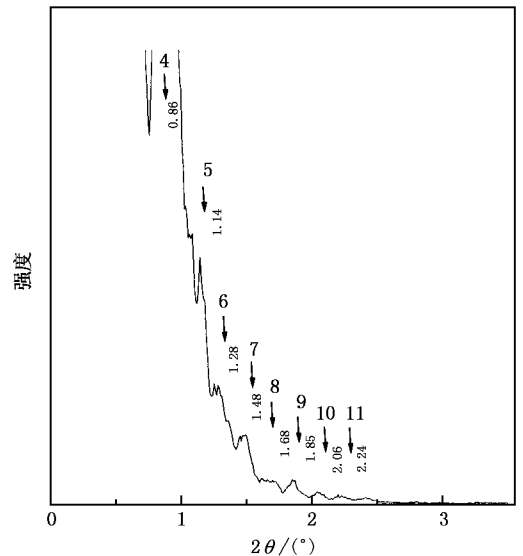


图 2  $\text{a-Si}(20\text{ nm})/\text{SiN}_x(20\text{ nm})$  多层膜小角 X 射线衍射谱

结构为  $\text{a-Si}(100\text{ nm})/\text{SiN}_x(50\text{ nm})$  的多层膜界面经化学腐蚀 10 s 后可以看到,得到的条/槽结构在几百微米长度范围内都非常平直,尺寸均匀 (图 4 (a)). 在更高放大倍数的 SEM 下可以看到槽的底部平坦,宽度约为 100 nm,与 a-Si 子层厚度相符;条状结构侧壁起伏度在纳米量级之内,棱角垂直,尺寸为 50 nm,与  $\text{SiN}_x$  子层厚度相符 (图 4 (b)). 这也证明我

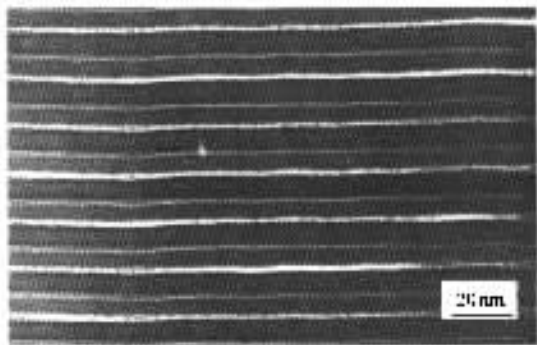


图 3 a-Si/Si<sub>x</sub> 多层膜的剖面透射电子显微镜像

们所制备的薄膜生长过程中厚度可以精确控制 , 并且用简单溶液就可以实现选择性腐蚀得到纳米量级的微小结构 .

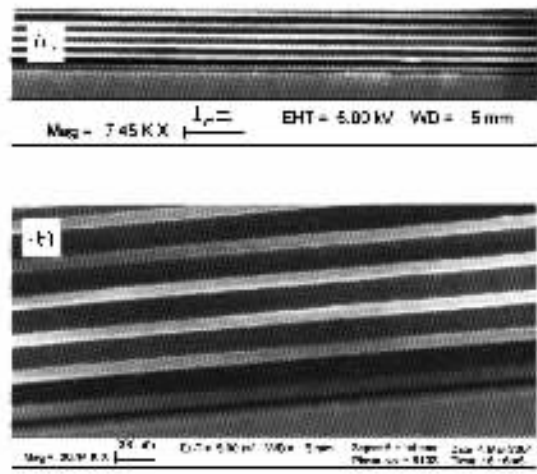


图 4 化学腐蚀 a-Si( 100 nm )SiN<sub>x</sub>( 50 nm )多层膜 10 s 后的表面形貌 ( b)为(a)的局部放大图

化学腐蚀过程中采用超声振动非常重要 . 一个主要原因是当 a-Si 子层被腐蚀时会有气泡生成 , 槽状结构很窄时气泡不容易从槽中释放出来 , 这会妨碍腐蚀过程的进行 , 产生不均匀结构(如图 5(a)所示) . 超声振动可以使气泡顺利逸出 , 有利于反应继续进行 . 另一个主要原因是化学腐蚀时会产生一些微小的颗粒 , 这些颗粒会附着在样品表面(图 5) , 超声振动有助于样品表面的清洁 .

很显然 , 腐蚀时间长短可以控制槽状结构的深度 , 时间越长得到的凹槽结构越深 , 但同时也会影响所得到的结构 . 我们制备了变周期的多层膜结构 , 该样品经化学腐蚀 100 s 后的 SEM 结果见图 6 . 由图 6 可以看到 , 虽然也得到了与上述类似的结构 , 但有许多地方条状结构已经坍塌 , 周期结构被破坏 , 这

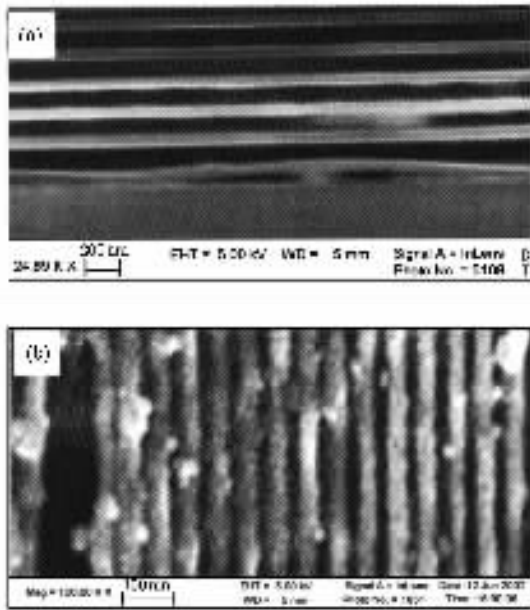


图 5 未经超声处理样品的表面结构 SEM 表征 ( a) 腐蚀过程中气泡滞留在条状结构中造成腐蚀不均匀 ( b) 腐蚀过程中产生的杂质颗粒附着在样品表面

是槽状结构腐蚀过深造成的 . 在靠近衬底一边的子层厚度是 10 nm , 腐蚀过后也得到了条/槽结构 , 但是坍塌情况更为严重 . 图 7 给出的是化学腐蚀 a-Si( 20 nm )SiN<sub>x</sub>( 20 nm )多层膜 10 s 后的表面形貌 . 从图 7 可见 , 由于在腐蚀过程中进行超声振动 , 得到的样品表面清洁 , 周期结构保持很好 .

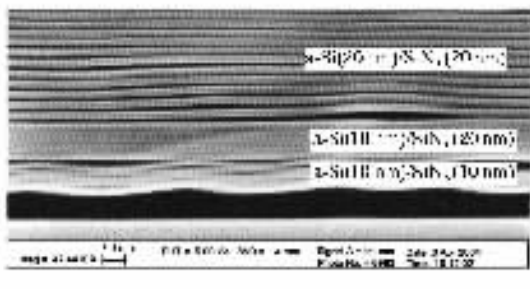


图 6 变周期多层膜结构样品腐蚀 100 s 后的表面 SEM 图

评价图形制备的标准是相互平行纳米线的线宽和相邻线条的中心间距 . 利用电子束刻蚀技术可以制备出线宽为 20 nm 的线条结构 , 但线条间距却被限制在 60 nm 左右 , 这是因为利用电子束刻蚀技术制备微小结构时需要有剥离过程<sup>[9]</sup> . 当制备的结构非常小时 , 金属与衬底之间的附着力很小 , 微小结构也可能被剥离掉 . 当线条之间的距离很小时问题更为严重 , 因为金属薄膜之间的相互粘连会给剥离过



图7 a-Si(20 nm)/SiN<sub>x</sub>(20 nm)多层膜化学腐蚀 10 s 后的表面结构 SEM 图

程造成很大的困难. 而在我们利用薄膜生长系统制备模板的过程中没有剥离过程, 并且通过控制生长时间可以制备出 10 nm 以下界面清晰陡峭的异质多层膜结构. 因此, 利用这种方法可以制备出尺寸更为微小的高质量模板. 2003 年 Melosh 等<sup>[10]</sup>利用多层膜生长技术制备了 GaAs/Al<sub>0.8</sub>Ga<sub>0.2</sub>As 超晶格结构, 利用选择性腐蚀在其横断面上得到了纳米模板, 并利用这种模板制备出了超高密度的线条结构, 但他们使用的系统昂贵、效率也不高.

反应离子束刻蚀技术是当代微电子技术中普遍应用的技术, 也是半导体器件中非常重要的制备技术. 应用这种技术可以制备出非常细小的结构, 并且具有非常好的各向异性. 与湿法化学腐蚀相比, 干法反应离子束刻蚀技术还有重复性好、环境污染小和自动化程度高等优点. 我们以 CF<sub>4</sub> 为刻蚀气体, 实验测得刻蚀参数如表 1 所列.

表 1 反应离子束刻蚀条件及刻蚀速度

被刻蚀材料	刻蚀气体	刻蚀功率/W	气体流量/cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup>	刻蚀速度/nm·min <sup>-1</sup>
a-Si	CF <sub>4</sub>	20	40	80
SiN <sub>x</sub>	CF <sub>4</sub>	20	40	10

利用反应离子束刻蚀的方法来刻蚀 a-Si/SiN<sub>x</sub> 多层膜的截面, 也可以得到条/槽结构, 并能够更精确地控制刻蚀深度. 我们在实验中以 CF<sub>4</sub> 为反应气源. 图 8 中给出的是结构为 a-Si(100 nm)/SiN<sub>x</sub>(50 nm) 的多层膜样品在 20 W 功率下刻蚀 10 min 的 SEM 图. 从图 8 可以看出, 样品中槽的底部平坦, 宽度约为 100 nm, 与 a-Si 子层厚度相符; 条状结构侧壁宽度约为 50 nm, 与 SiN<sub>x</sub> 子层厚度相符. 证明以 CF<sub>4</sub> 为反应气源的干法反应离子束刻蚀也具有一定的选择性. 利用干法反应离子束刻蚀, 我们也得到了最

小尺寸约为 20 nm/20 nm 一维周期结构(图 9).

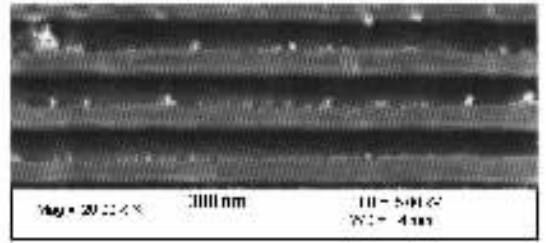


图 8 反应离子束刻蚀得到 a-Si(100 nm)/SiN<sub>x</sub>(50 nm) 样品表面 SEM 图

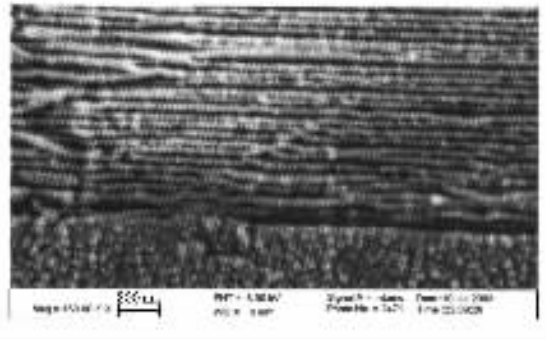


图 9 利用反应离子束刻蚀得到的 a-Si(20 nm)/SiN<sub>x</sub>(20 nm) 条/槽结构

## 4. 结 论

我们在多层膜生长技术基础上, 分别利用选择性湿法腐蚀和反应离子束刻蚀制备了不同线宽和周期的一维浮雕型纳米模板. 在化学腐蚀和反应离子束刻蚀过程中, a-Si 子层刻蚀速度相对较快, 形成槽状结构; SiN<sub>x</sub> 子层刻蚀速度相对较慢, 形成条状结构. 多层膜子层生长时界面清晰陡峭, 因此我们得到的是纳米尺度上平滑的模板. 通过控制多层膜子层的生长时间可以控制纳米模板的周期和特征尺寸. 我们目前制备的最小线条结构是 20 nm, 周期为 40 nm. 利用多层膜异质结构来制备纳米级模板, 扩展了制备模板的材料范围, 克服了光刻技术的波长限制, 制备出了结构更为细小的纳米模板. 样品生长过程是计算机控制的, 且生长的速度很慢(0.1 nm/s), 因此可以在纳米尺度上控制子层厚度. 通过调整生长时间, 就可以得到预期的薄膜子层厚度, 即模板结构, 例如周期或准周期结构模板.

- [ 1 ] Averin D V , Korotkov A N , Likharev K K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 6199
- [ 2 ] Tiwari S , Rana F , Hanafi H *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 1377
- [ 3 ] Zhuang L , Guo L J , Chou S Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1205
- [ 4 ] Chou S Y , Krauss P R , Renstrom P J 1996 *Science* **272** 85
- [ 5 ] Sui Y P , Ma Z Y , Chen K J *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 989 ( in Chinese ) 隋妍萍、马忠元、陈坤基等 2003 物理学报 **52** 989 ]
- [ 6 ] Dong Z C , Zhao S Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 511 ( in Chinese ) [ 董正超、赵树宇 1999 物理学报 **48** 511 ]
- [ 7 ] Nold E , Adelhelm C , Ludwig A *et al* 2001 *Chin. Phys.* **10** 45
- [ 8 ] Zhang Z R , Li Z L , Feng B H *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 107
- [ 9 ] Vieu C , Carcenac F , Pepin A *et al* 2000 *Appl. Surf. Sci.* **164** 111
- [ 10 ] Melosh N A , Boukai A , Diana F *et al* 2003 *Science* **300** 112

## Fabrication of nanoimprint mold by multilayer film deposition technique \*

Zhang Yong-Jun<sup>1,2)†</sup> Li Wei<sup>2)</sup> Meng Xiang-Dong<sup>1)</sup> Yang Jing-Hai<sup>1)</sup> Hua Zhong<sup>1)</sup>

Li Wei<sup>2)</sup> Xu Jun<sup>2)</sup> Huang Xin-Fan<sup>2)</sup> Chen Kun-Ji<sup>2)</sup>

<sup>1</sup> College of Physics , Jilin Normal University , Siping 136000 , China )

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Solid State Microstructures , Department of Physics , Nanjing University , Nanjing 210093 , China )

( Received 16 August 2005 ; revised manuscript received 16 November 2005 )

### Abstract

To overcome the difficulties in the fabrication of the nanoimprint mold with linewidth smaller than 50 nm , we deposited a-Si/SiN<sub>x</sub> multilayer films in plasma enhanced chemical vapor deposition system and then prepared the relieo-nanomold on the cleaved section of the multilayer films by selectively etching or reactive ion etching process . Due to the slow deposition rate , the thickness of the sublayer , and therefore the size of the strips and grooves can be controlled on the nanometer scale by altering deposition time . The smallest width we get by now is the 20 nm strips and 20 nm pitches , which is better than that fabricated by electron beam lithography .

**Keywords :** nanoimprint mold , multilayer film deposition technique

**PACC :** 7360F , 7850G

\* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant Nos. 2001CB610503 , 2003CD314702-02 ) , the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10174035 , 90301009 ) , the Development Program of Science and Technology of Jilin Province , China ( Grant No. 20040506-3 ) and the Doctoral Research Foundation of Jilin Normal University , China ( Grant No. 2005074 ) .

† E-mail : zhangyongjun@nju.org.cn